

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-317643  
 (43)Date of publication of application : 26.12.1988

(51)Int.Cl.

C22C 33/02  
 B22F 1/00  
 B22F 9/04  
 C21D 6/00  
 H01F 1/08

(21)Application number : 62-151453  
 (22)Date of filing : 19.06.1987

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
 (72)Inventor : SAKAMOTO HIROAKI  
 MATSUMOTO FUMIO  
 MIYAZAWA KENICHI  
 MIZOGUCHI TOSHIAKI

## (54) PRODUCTION OF RARE EARTH-IRON PERMANENT MAGNETIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material which shows high magnetic characteristics by grinding a thin plate obtd. by quench casting an Fe alloy molten metal contg. specific amounts of Y contg. one or two kinds of Nd and Pr, rare earth elements and B, forming said late and sintering it.

CONSTITUTION: The molten metal of the Fe alloy (e.g. Nd12.3Fe79.7B8) expressed by general formula is quench cast to the thick plate having 0.05W3mm more preferably 0.5W2.5mm plate thickness, 3W20 $\mu$ m more preferably 10W15 $\mu$ m crystal grain size and the homogenizing structure by a double rolling method. Said thin plate is successively ground and the desired rare earth-iron permanent magnetic material is obtd. by a powder metallurgy method, i.e., by executing pressing, sintering and heat treatment thereto. The capacity, particularly, the coercive force of a permanent magnet can drastically be increased by using said permanent magnetic material.

Fe... (R、b、ただし、RはNdまたはPrの  
 少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成  
 る成分、a、bは含有率でそれぞれ、10～  
 20重量%、5～10重量%)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]  
 [Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-317643

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 22 C 33/02  
B 22 F 1/00  
9/04

識別記号

庁内整理番号

J-7511-4K

⑯ 公開 昭和63年(1988)12月26日

C-7141-4K ※審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑰ 発明の名称 希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法

⑱ 特 願 昭62-151453

⑲ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑳ 発 明 者 坂 本 広 明 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉑ 発 明 者 松 本 文 夫 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉒ 発 明 者 宮 沢 憲 一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉓ 発 明 者 溝 口 利 明 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉔ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉕ 代 理 人 弁理士 大関 和夫  
最終頁に続く

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1)  $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y$  (ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa: 10~20at%、b: 4~10at%)なる合金の溶湯を双ロール法で板厚0.05~3mm、結晶粒径3~20 $\mu\text{m}$ の範囲の均質な組織を有する薄板に急冷铸造し、引続き、該薄板を粉碎したのち通常の粉末冶金法で製造することを特徴とする希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法。

2.  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-x-y-z}\text{R}_x\text{B}_y$  (ただし、X $\leq$ 20at%であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa: 10~20at%、b: 4~10at%)なる合金の溶湯を双ロール法で板厚0.05~3mm、結晶粒径3~20 $\mu\text{m}$ の範囲の均質な組織を有する薄板に急冷铸造し、引続き、

該薄板を粉碎したのち通常の粉末冶金法で製造することを特徴とする希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法。

(3) 板厚が0.5~2.5mmである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石材料の製造方法。

(4) 結晶粒径が10~15 $\mu\text{m}$ である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、R (ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素)、Fe、Bを主成分とする焼結磁石材料の製造方法において、特に焼片の組織を改善し、高い磁気特性が得られるR-Fe-B系焼結磁石材料の製造方法に関する。

(従来の技術)

永久磁石材料は一般の家電製品から大型コンピュータの周辺端末機まで幅広い分野で使われる極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年、電気・電子機器の小型化、軽量化、高効率化に伴

い永久磁石はますます高性能化が要求されるようになった。

最近、R-Fe-B系合金が新しい高性能永久磁石として注目されている。その成分は $Fe_{100-a-b}R_aB_b$ 、 $(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b$  (ただし、 $X \leq 20 \text{ at\%}$  であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれ $a: 10 \sim 20 \text{ at\%}$ 、 $b: 4 \sim 10 \text{ at\%}$ ) (特公昭61-34242号公報、IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1584 (1984)) が知られている。その製造方法としては大別して粉末冶金法とメルトスピン法の二つが知られている。粉末冶金法は溶湯を鑄型に鑄込んだインゴットを出発素材とし、そのインゴットをスタンプミル、ジョークラッシャーなどで粗粉砕し、さらにディスクミル、ボールミル、アトライターミル、ジェットミルなどを用いて平均粒径が $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の粉末に微粉砕した後、磁場中プレスによって成形体を作成し、それを $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼結した後、 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で時効する永久磁石の製造

方法である。

本系統結磁石は、磁気特性、特に、残留磁束密度を向上させるために、NdあるいはBの含有率を減少させる必要がある。ただし、少なくとも化学量論的に $Nd_2Fe_{14}B$ を形成し、かつ、過剰のFeが存在しないだけのNdあるいはBは必要である。しかし、NdあるいはBを減少させていくと、 $Nd \leq 15 \text{ at\%}$ あるいは $B \leq 8 \text{ at\%}$ の範囲においてインゴットの冷却過程で初晶として $\gamma\text{Fe}$ の析出が起こり、それが冷却後 $\alpha\text{Fe}$ としてインゴット中に偏析する。この残留 $\alpha\text{Fe}$ は本系統結磁石の磁気特性を低下させる相である。そこで、インゴットを $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲で均質化焼き鈍しすることによって、残留 $\alpha\text{Fe}$ を減少させる方法が考えられる。しかし、この焼き鈍しによって主相( $Nd_2Fe_{14}B$ )が粗大化し磁気特性を低下させる原因となる。金属組織学的にはインゴットの冷却速度を大きくし、 $\gamma\text{Fe}$ の生成温度範囲を急速に通過させれば残留 $\alpha\text{Fe}$ の割合を減少させることが可能であるが、現在、採用されている水冷銅鑄型(特公昭61-34242号公報)

へ鑄込む程度の冷却速度では不十分であり残留 $\alpha\text{Fe}$ は抑制されず結晶粒が粗大化し不均質なインゴットとなる。 $Nd > 15 \text{ at\%}$ あるいは $B > 8 \text{ at\%}$ の範囲においては、残留 $\alpha\text{Fe}$ はほとんど存在しないが、水冷銅鑄型へ鑄込む方法では結晶粒が粗大化し偏析が多く磁気特性を低下させる原因となる。一方、溶湯を急冷し直接薄帯にする方法(特開昭61-15943号公報、特開昭61-15944号公報)が発明されているが、これらは薄帯の状態で永久磁石として使用することが特徴であり、粉末冶金法を用いて製造する素材にはなり得ない。

(発明が解決しようとする問題点)

上述の如く、従来の知見によれば、粉末冶金法を用いて製造する焼結磁石用インゴットを水冷銅鑄型を用いて製造する場合、結晶粒の粗大化、 $\alpha\text{Fe}$ の残留、偏析と言う問題があった。

本発明は、冷却速度が制御された薄板状に急冷鑄造することによって上記問題点を解決し、磁気特性を向上させた粉末冶金法用鑄片を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、上記問題点を解決するために本発明では、 $Fe_{100-a-b}R_aB_b$ 、 $(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b$  (ただし、 $X \leq 20 \text{ at\%}$  であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれ $a: 10 \sim 20 \text{ at\%}$ 、 $b: 4 \sim 10 \text{ at\%}$ ) 組成の合金を溶湯から双ロール法で板厚 $0.05 \sim 3 \text{ mm}$ の薄板に $10^2 \sim 10^4^\circ\text{C}/\text{s}$ の急冷速度で急冷鑄造することによって結晶粒径が $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の均質な組織の薄片を得ることを特徴とする。

本発明で用いる合金の成分組成はFeをベースとし、Rは本発明の高性能磁石を得るために不可欠の希土類元素であり、通常一種をもって足りるが実用上は二種以上の混合物を用いることができる。本発明において主としてNdまたはPrの少なくとも1種を用いるのは、その磁気特性が特に優れているからである。しかし、Rが $10 \text{ at\%}$ に満たないと十分な保持力が得られず、一方、 $20 \text{ at\%}$ を超えて添加すると残留磁束密度が低下し磁気特性が

低下する。以上の理由からRを10~20at%の範囲とした。

Bは主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の生成を安定させるが4at%未満ではその生成が不安定で、10at%を超えると残留磁束密度が低下するので4~10at%の範囲とした。

Coはキュリー温度を上昇させ、耐温度特性を向上させるのでFeに対して20at%まで置換させてもよいが、それ以上置換すると磁気特性が低下する。

次に本発明のポイントである上記成分を有する合金系の溶湯を急冷する方法について説明する。本発明において急冷する方法としては、双ロール法を用いることが望ましく、実用的である。

次に板厚の限定理由について述べる。板厚が0.05mmより薄くなると急冷効果が過大になり結晶粒径が3 $\mu\text{m}$ より小さくなる確率が高くなり磁気特性が低下するので板厚を0.05mm以上とした。逆に、板厚が3mmより厚くなると冷却速度が遅くなり $\alpha\text{Fe}$ が残留し、結晶粒径が20 $\mu\text{m}$ を超え磁

気特性が低下するので板厚を3mm以下とした。すなわち、結晶粒径が3 $\mu\text{m}$ より小さくなると、それを単結晶まで粉碎する場合(磁場中プレスによる磁場配向度を高めるため薄片を結晶粒径以下の単結晶サイズまで粉碎する必要がある)、酸化が非常に大きくなるため磁気特性が低下する。逆に結晶粒径が20 $\mu\text{m}$ より大きくなると結晶の粒径分布が不均一となり、それらを粉碎した後の粒子の粒径分布も不均一となり、磁気特性が低下する。従い、結晶粒径を3~20 $\mu\text{m}$ の範囲とした。板厚を0.5から2.5mmとして冷却速度を制御し、結晶粒径を10~15 $\mu\text{m}$ の均質な組織にすると、微粉碎後の粉末粒子の粒径分布が狭くなり磁気特性がさらに向上する。

本発明により製造した板厚0.05~3mmの薄片を粉碎し、プレス、焼結、熱処理を行なって製造した永久磁石の保持力は、水冷銅鑄型に鑄造したインゴットを用いて同一方法で製造した永久磁石の保持力に比べて顕著に増加する。これは本発明によって結晶粒径が微細化され、特に残留 $\alpha\text{Fe}$ が

抑制されて薄片組織が均質化されたためであると考えられる。

以下、実施例を示す。

#### (実施例1)

出発原料として、純度99.9wt%の電解鉄、99.9wt%のNd、および、99.9wt%のBを $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{87.5}\text{B}_{0.1}$ になるように所定量配合して高周波誘導加熱により溶解し、直径300mmの鋼製ロール2本を併設した双ロール式薄板製造装置を用い板厚1.1mmの薄板鑄造材を得た。ただし、すべてAr雰囲気で行った。この薄片を48メッシュ以下まで粗粉碎した。この段階で、粗粉碎粉に本系磁石の焼結性を高めるために、予め水冷銅鑄型に鑄込んで作成したNd-Fe-B三元共晶成分

( $\text{Nd}_{49.9}\text{Fe}_{50.1}\text{B}_{0.1}$ )の48メッシュ以下の粗粉碎粉を4.8wt%添加し充分混合した。さらに、この混合粉をジェットミルによって微粉碎し平均粒径3.5 $\mu\text{m}$ の合金粉末を得た。この合金粉末を16kOeの磁界中で配向させ1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し幅10mm×高さ10mm×長さ20mmの成

形体を得た。この成形体を1080℃×1h、真空中で焼結し、続いて600℃×1h Ar中で時効し永久磁石を得た。本発明による双ロール鑄造薄片の組織写真を第1図に、および磁気特性値を第1表(a)にそれぞれ示した。第1図において薄片組織中に残留 $\alpha\text{Fe}$ は認められず、結晶粒径が3~20 $\mu\text{m}$ の範囲にある均質な組織となっている。保持力(BH<sub>c</sub>)11.0kOe、残留磁束密度(Br)12.8kG、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>37.0MGOeの磁気特性値が得られた。

次に、比較のために同一成分の合金を水冷銅鑄型へ鑄造し、以下同一方法で永久磁石を得た。インゴットの組織写真を第2図に、および磁気特性値を第1表(b)にそれぞれ示した。第2図において、水冷銅鑄型に接していない領域で残留 $\alpha\text{Fe}$ が多く認められ、結晶粒径が50 $\mu\text{m}$ を超えた不均質な組織となっている。保磁力7.3kOe、残留磁束密度12.8kG、最大エネルギー積36.0MGOeの磁気特性値が得られた。

第 1 表

	1Hc(kOe)	Br(kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
(a) 双ロール材	11.0	12.8	37.0
(b) 比較材	7.3	12.8	36.0

双ロール鑄造材と比較材を比較すると双ロール鑄造材を用いた方が保磁力が顕著に増加した。

## (実施例2)

Nd<sub>15.5</sub>Fe<sub>84.5</sub>B<sub>0.5</sub>の双ロール鑄造材を実施例1と同一の方法で製造した。この鑄造材を48メッシュ以下まで粗粉砕し、さらに、ジェットミルによって微粉砕し平均粒径3.5 $\mu$ mの合金粉末を得た。この合金粉末を16 kOeの磁界中で配向させ、1.5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、幅10mm×高さ10mm×長さ20mmの成形体を得た。この成形体を1080℃×1h、真空中で焼結し、続いて600℃×1hAr中で時効し永久磁石を得た。この時の磁気特性値を第2表(a)に示した。保持力13.5 kOe、残留磁束密度12.2 kG、最大エネルギー積34.0 MGoeの磁気特性値が得られる。次に比

較のために同一成分の合金を水冷銅鑄型へ鑄造し、以下同一方法で永久磁石を得た。この時の磁気特性値を第2表(b)に示した。保持力9.5 kOe、残留磁束密度12.2 kG、最大エネルギー積33.0 MGoeの磁気特性値が得られた。双ロール鑄造材と比較材を比較すると両材料とも残留 $\alpha$ -Feが認められなかったにもかかわらず、双ロール鑄造材の方が結晶粒径が細くなり、その結果として保持力が顕著に増加した。

第 2 表

	1Hc(kOe)	Br(kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
(a) 双ロール材	13.5	12.2	34.0
(b) 比較材	9.5	12.2	33.0

## (実施例3)

板厚が2, 3, 4mmの双ロール鑄造材を実施例1と同一方法で製造し、さらに、これらの鑄造材から実施例1と同一方法で永久磁石を得た。板厚と結晶粒径および保持力の関係を第3表に示す。第3表から板厚を2mm(結晶粒径13 $\mu$ m)およ

び3mm(結晶粒径18 $\mu$ m)に制御した鑄片を用いて得られる永久磁石の保持力は板厚4mm(結晶粒径40 $\mu$ m)の鑄片を用いて得られる永久磁石の保持力よりも顕著に増加した。

第 3 表

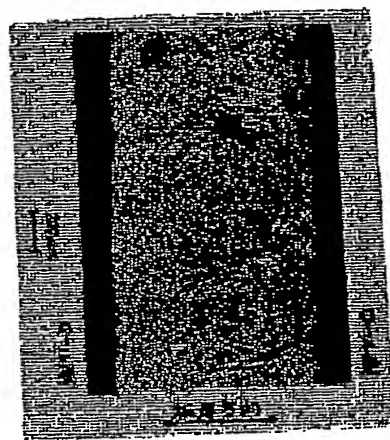
板 厚 (mm)	2	3	4
結晶粒径 ( $\mu$ m)	13	18	40
1Hc (kOe)	10.9	9.8	7.6

## (発明の効果)

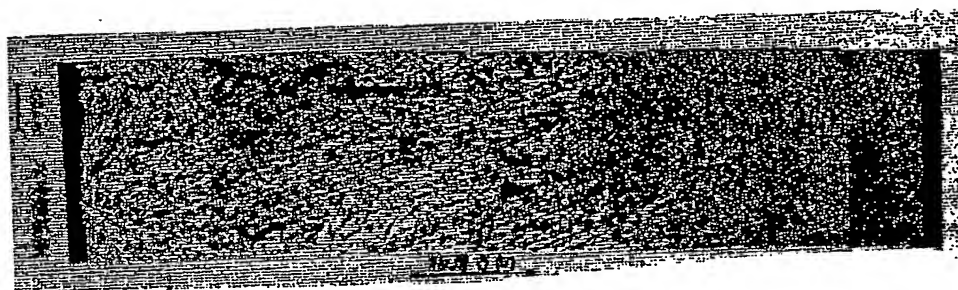
以上のべたように、本発明に従い双ロールで薄板に急冷鑄造した鑄造材を用いることは、永久磁石の高性能化、特に、保持力を顕著に増加させることを可能にすることから、工業的価値が高い。

## 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明による双ロール鑄造鑄片の金属顕微鏡による組織を、第2図は比較材としてのインゴット材の組織を示した金属組織顕微鏡写真である。



第1図



第2図

第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>4</sup>

B	22	F	9/04
C	21	D	6/00
H	01	F	1/08

識別記号

庁内整理番号

E	-	7141	-	4K
B	-	7518	-	4K
B	-	7354	-	5E

手続補正書 (自発)

昭和62年8月19日

特許庁長官 小川邦夫殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第151453号

## 2. 発明の名称

希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号

(665) 新日本製鐵株式会社

代表者 齋藤 裕

## 4. 代理人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸ノ内ビルディング374区 TEL 201-4818

弁理士 (6480) 大関和夫

## 5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

## 特許請求の範囲

(1)  $Fe_{100-a-b}R_aB_b$  (ただし、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa: 10~20at%, b: 4~10at%) なる合金の溶湯を双ロール法で板厚0.05~3mm、結晶粒径3~20 $\mu$ mの範囲の均質な組織を有する薄板に急冷鍛造し、引続き、該薄板を粉砕したのち通常の粉末冶金法で製造することを特徴とする希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法。

(2)  $(Fe_{1-x}Co_x)_{100-a-b}R_aB_b$  (ただし、X $\leq$ 20at%であり、RはNdまたはPrの少なくとも1種を含むYおよび希土類元素から成る成分、a、bは含有率でそれぞれa: 10~20at%, b: 4~10at%) なる合金の溶湯を双ロール法で板厚0.05~3mm、結晶粒径3~20 $\mu$ mの範囲の均質な組織を有する薄板に急冷鍛造し、引続き、該薄板を粉砕したのち通常の粉末冶金法で製造することを特徴とする希土類-鉄系永久磁石材料の製造方法。

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書6頁下から2行「保持力」を「保磁力」に補正する。

(3) 同8頁下から4行および同頁下から2行「保持力」を「保磁力」に夫々補正する。

(4) 同9頁11行「Ar雰囲気中」を「Ar雰囲気」に補正する。

(5) 同10頁6行「残留 $\alpha$ Feは認められず、」を「残留 $\alpha$ Feはほとんど認められず、」に補正する。

(6) 同10頁8行「保持力」を「保磁力」に補正する。

(7) 同11頁下から3行「保持力」を「保磁力」に補正する。

(8) 同12頁3行、同頁8行および同頁下から2行「保持力」を「保磁力」に夫々補正する。

(9) 同13頁2行、同頁4行および同頁下から7行「保持力」を「保磁力」に夫々補正する。

(3) 板厚が0.5~2.5mmである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石材料の製造方法。

(4) 結晶粒径が10~15 $\mu$ mである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石材料の製造方法。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**